



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I694178 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：105109525

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C25D3/32 (2006.01)****H01L21/60 (2006.01)**

(30)優先權：2015/03/26 日本

2015-064073

2016/03/22 日本

2016-056776

(71)申請人：日商三菱綜合材料股份有限公司(日本)MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：渡邊真美 WATANABE, MAMI (JP)；中矢清隆 NAKAYA, KIYOTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2000-265280A

US 5147454A

US 2008/0196625A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

使用銨鹽之鍍敷液

(57)摘要

提供含有(A)至少含有亞錫鹽的可溶性鹽、(B)選自有機酸及無機酸的酸或其鹽、與(C)含特定的銨鹽之添加劑之鍍敷液。

A plating solution including: (A) soluble salt including at least stannous salt; (B) acid selected from organic acid and inorganic acid or salt thereof; and (C) ammonium salt including two or more of aromatic rings, is provided.

I694178

發明摘要

※申請案號：105109525

※申請日：105 年 03 月 25 日

※IPC 分類：**C25D 3/32** (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

使用銨鹽之鍍敷液

Plating solution including ammonium salt

【中文】

提供含有(A)至少含有亞錫鹽的可溶性鹽、(B)選自有機酸及無機酸的酸或其鹽、與(C)含特定的銨鹽之添加劑之鍍敷液。

【英文】

A plating solution including: (A) soluble salt including at least stannous salt; (B) acid selected from organic acid and inorganic acid or salt thereof; and (C) ammonium salt including two or more of aromatic rings, is provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

使用銨鹽之鍍敷液

Plating solution including ammonium salt

【技術領域】

[0001] 本發明係關於均勻電沈積性優異、且形成凸塊電極時抑制空洞產生之錫或錫合金的鍍敷液。

本發明基於 2015 年 3 月 26 日在日本申請的特願 2015-064073 號及 2016 年 3 月 22 日在日本申請的特願 2016-056776 號而主張優先權，其內容在此援用。

【先前技術】

[0002] 以往揭示由含有選自酸及其鹽之至少一種、可溶性鉛化合物、可溶性錫化合物、非離子系界面活性劑及萘磺酸的甲醛縮合物或其鹽之水溶液所構成的鉛-錫合金焊料鍍敷液(例如，專利文獻 1 作為參考。)。該鍍敷液，相對於鉛離子含有 0.02~1.50 質量%之萘磺酸的甲醛縮合物或其鹽作為添加物。專利文獻 1 中，記載因該鍍敷液而即使以高電流密度進行鍍敷，可形成表面高度不均小、平滑且鉛/錫組成比之不均少的鉛-錫合金突起電極。

[0003] 又，揭示含有由(A)錫鹽與錫鹽及銀、銅、銻、鉛等之指定的金屬鹽之混合物任一而成的可溶性鹽、

與(B)酸或其鹽、與(C)特定的菲繞啉二酮化合物之錫或錫合金鍍敷浴(例如，專利文獻 2 作為參考。)。專利文獻 2 中記載，該鍍敷浴因為含有特定的菲繞啉二酮化合物作為添加物，因該鍍敷浴而在廣範圍的電流密度區域可具備優異的均勻電沈積性與良好的皮膜外觀，在廣範圍的電流密度區域可得到均勻的合成組成。

[0004] 進一步，揭示含有錫離子源、與至少 1 種的非離子系界面活性劑、與作為添加物的咪唑啉二羧酸酯及 1,10-菲繞啉之錫鍍敷液(例如，專利文獻 3 作為參考。)。專利文獻 3 中，記載因該錫鍍敷液，即使在高度複雜化的印刷基板之鍍敷中，亦無灼燒，且面內膜厚分布之均勻性優異、貫穿孔鍍敷之均勻性亦優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1]日本特開 2005-290505 號公報(A)(請求項 1、段落[0004])

[專利文獻 2]日本特開 2013-044001 號公報(A)(摘要、段落[0010])

[專利文獻 3]日本特開 2012-087393 號公報(A)(摘要、段落[0006])

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0006] 因以往上述專利文獻 1~3 記載之添加劑，而錫或錫合金的鍍敷液之均勻電沈積性被改善，但近年對鍍敷皮膜的品質要求增高、追求均勻電沈積性更提升。又在倒晶封裝實裝中，為了連接半導體裝置，將設置於基板的凸塊電極以鍍敷法形成時，有在回焊處理後的凸塊內部形成稱為空洞的空隙之情形，產生接合不良之虞，而追求不形成該空洞。然而，使均勻電沈積性提升與抑制空洞產生為相反之關係。即均勻電沈積性係藉由使電極面的分極電阻增大而被改善，另一方面，空洞之產生係藉由使陰極的過電壓變小而被抑制。近年追求著滿足兩者特性之鍍敷液的添加劑。

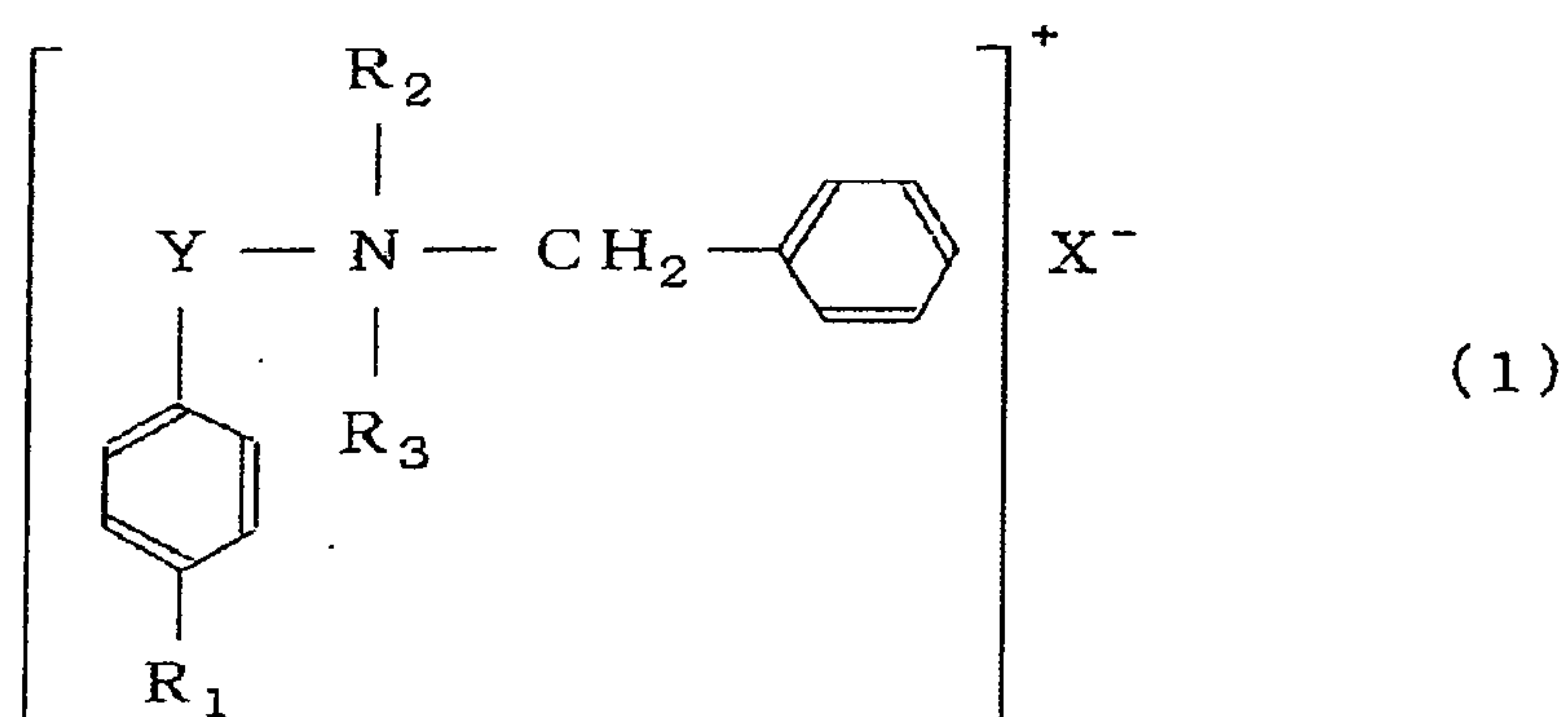
[0007] 本發明之目的在於提供均勻電沈積性優異、且形成凸塊電極時抑制空洞產生之錫或錫合金的鍍敷液。

[用以解決課題之手段]

[0008] 本發明之第 1 態樣為含有(A)至少含有亞錫鹽的可溶性鹽、(B)選自有機酸及無機酸的酸或其鹽、(C)添加劑之鍍敷液。其特徵在於前述添加劑含有下述一般式(1)所表示之銨鹽。

[0009]

【化1】



[0010] 但，式(1)中， R_1 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=8 \sim 16$)， R_2 、 R_3 可為相同或相異，表示 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=1 \sim 2$)， X 為鹵素， Y 為 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ ；($n=1 \sim 2$)。

[0011] 本發明之第 2 態樣係基於第 1 態樣之發明，為前述添加劑再含有下述一般式(2)所表示之非離子系界面活性劑之鍍敷液。

[0012]

【化2】



[0013] 但，式(2)中， R_3 、 R_4 為下述式(A)所表示之基， Y_1 、 Y_2 為單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及 $-\text{CONH}-$ 所選出的基， Z 為苯環或 2,2-二苯基丙烷。式(A)中， n 為 2 或 3。 m 為 1~15 的整數。

[0014]

【化3】



[0015] 本發明之第 3 態樣為基於第 1 或第 2 的任一態樣之發明，為再含有錯化劑、光澤劑或抗氧化劑中任一的其他的添加劑之鍍敷液。

[發明之效果]

[0016] 在本發明之第 1 態樣的鍍敷液，藉由使用特定的銨鹽作為添加劑，外觀良好且可在廣範圍電流密度範圍改善均勻電沈積性，且可抑制形成凸塊電極時空洞之產生，可形成信賴性高的鍍敷皮膜。結果，可製造能以高品質對應狹窄間距或複雜配線圖型之製品。

[0017] 在本發明之第 2 態樣的鍍敷液，藉由再含有上述式(2)所表示之非離子系界面活性劑，可抑制形成凸塊電極時空洞之產生，同時可更降低鍍敷皮膜的厚度不均。

[0018] 在本發明之第 3 態樣的鍍敷液，藉由再含有錯化劑、光澤劑或抗氧化劑中任一的其他的添加劑，達到下述效果。光澤劑為賦予鍍敷皮膜光澤。又錯化劑為在含銀等之貴金屬的鍍敷液，使貴金屬離子等在浴中安定化同時使析出合金組成均勻化。進而抗氧化劑防止可溶性亞錫鹽氧化為正錫鹽。

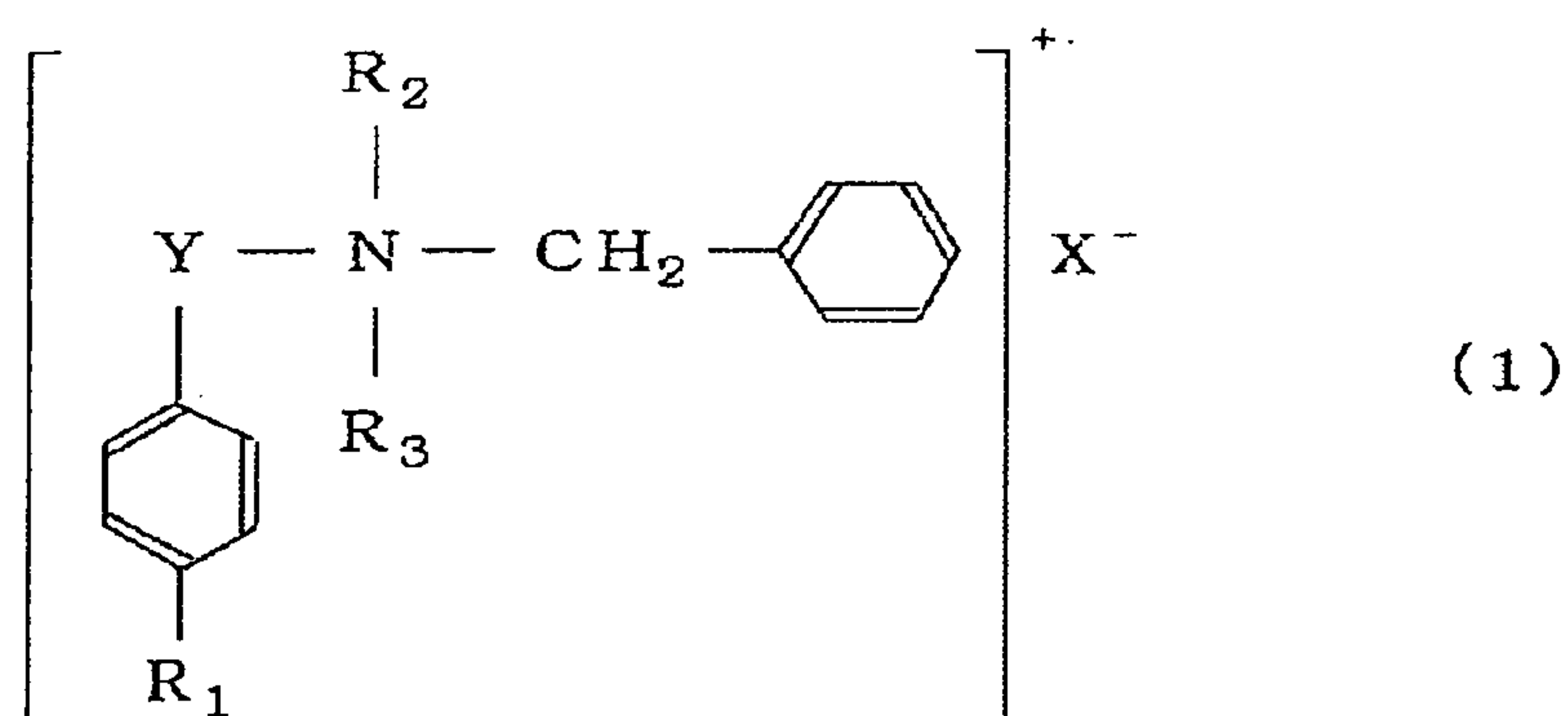
[實施發明之最佳形態]

[0019] 接著說明本實施發明之最佳形態。

[0020] 本發明之一態樣的鍍敷液(以下、稱「本發明之鍍敷液」)為錫或錫合金的鍍敷液，且含有(A)至少含有亞錫鹽的可溶性鹽、(B)選自有機酸及無機酸的酸或其鹽、(C)添加劑。該添加劑包含下述一般式(1)所表示之特定的銨鹽。上述可溶性鹽係由亞錫鹽、與該亞錫鹽及銀、銅、銻、鎳、銻、銮、鋅所構成的群選出的金屬之鹽的混合物之任一所構成。

[0021]

【化4】



[0022] 但，式(1)中， R_1 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=8 \sim 16$)， R_2 、 R_3 可為相同或相異，表示 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=1 \sim 2$)， X 為鹵素， Y 為 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ ；($n=1 \sim 2$)。

[0023] 本發明之鍍敷液所含之錫合金為錫、與銀、銅、銻、鎳、銻、銮、鋅所選出的指定金屬之合金，可舉例如，錫-銀合金、錫-銅合金、錫-銻合金、錫-鎳合金、

錫-銻合金、錫-銻合金、錫-鋅合金的 2 元合金、錫-銅-銻、錫-銅-銀合金等之 3 元合金。

[0024] 因此，本發明之鍍敷液所含之可溶性鹽(A)係指在鍍敷液中，生成 Sn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Sb^{3+} 、 In^{3+} 、 Zn^{2+} 等之各種金屬離子之任意可溶性鹽，可舉例如該金屬的氧化物、鹵素化物、無機酸或有機酸的該金屬鹽等。

[0025] 作為金屬氧化物，可舉例如氧化亞錫、氧化銅、氧化鎳、氧化銻、氧化銻、氧化鋅等，金屬的鹵素化物，可舉例如氯化亞錫、氯化銻、溴化銻、氯化亞銅、氯化銅、氯化鎳、氯化銻、氯化銻、氯化鋅等。

[0026] 無機酸或有機酸的金屬鹽，可舉例如硫酸銅、硫酸亞錫、硫酸銻、硫酸鎳、硫酸銻、硝酸銻、硝酸銀、硝酸銅、硝酸銻、硝酸銻、硝酸鎳、硝酸鋅、乙酸銅、乙酸鎳、碳酸鎳、錫酸鈉、氟硼酸亞錫、甲磺酸亞錫、甲磺酸銀、甲磺酸銅、甲磺酸銻、甲磺酸鎳、甲磺酸銻、雙甲磺酸鋅、乙烷磺酸亞錫、2-羥基丙烷磺酸銻等。

[0027] 本發明之鍍敷液所含之酸或其鹽(B)為由有機酸及無機酸、或者其鹽選出。上述有機酸中，可舉例如烷烴磺酸、烷醇磺酸、芳香族磺酸等之有機磺酸、或者脂肪族羧酸等，無機酸中，可舉例如氟硼酸、氟矽酸、氨基磺酸、鹽酸、硫酸、硝酸、過氯酸等。其鹽為鹼金屬的鹽、鹼土類金屬的鹽、銨鹽、胺鹽、磺酸鹽等。該成分(B)由金屬鹽的溶解性或排水處理之難易性態樣，以有機磺酸為

佳。

[0028] 上述烷烴磺酸，可使用化學式 $C_nH_{2n+1}SO_3H$ (例如， $n=1\sim 5$ 、較佳為 $1\sim 3$)所示者，具體上甲磺酸、乙烷磺酸、1-丙烷磺酸、2-丙烷磺酸、1-丁烷磺酸、2-丁烷磺酸、戊烷磺酸等之外，可舉例如己烷磺酸、癸烷磺酸、十二烷磺酸等。

[0029] 上述烷醇磺酸，可使用化學式 $C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_{2p}-SO_3H$ (例如， $m=0\sim 6$ 、 $p=1\sim 5$)所表示者，具體上，可舉例如 2-羥基乙烷-1-磺酸、2-羥基丙烷-1-磺酸、2-羥基丁烷-1-磺酸、2-羥基戊烷-1-磺酸等之外、1-羥基丙烷-2-磺酸、3-羥基丙烷-1-磺酸、4-羥基丁烷-1-磺酸、2-羥基己烷-1-磺酸、2-羥基癸烷-1-磺酸、2-羥基十二烷-1-磺酸等。

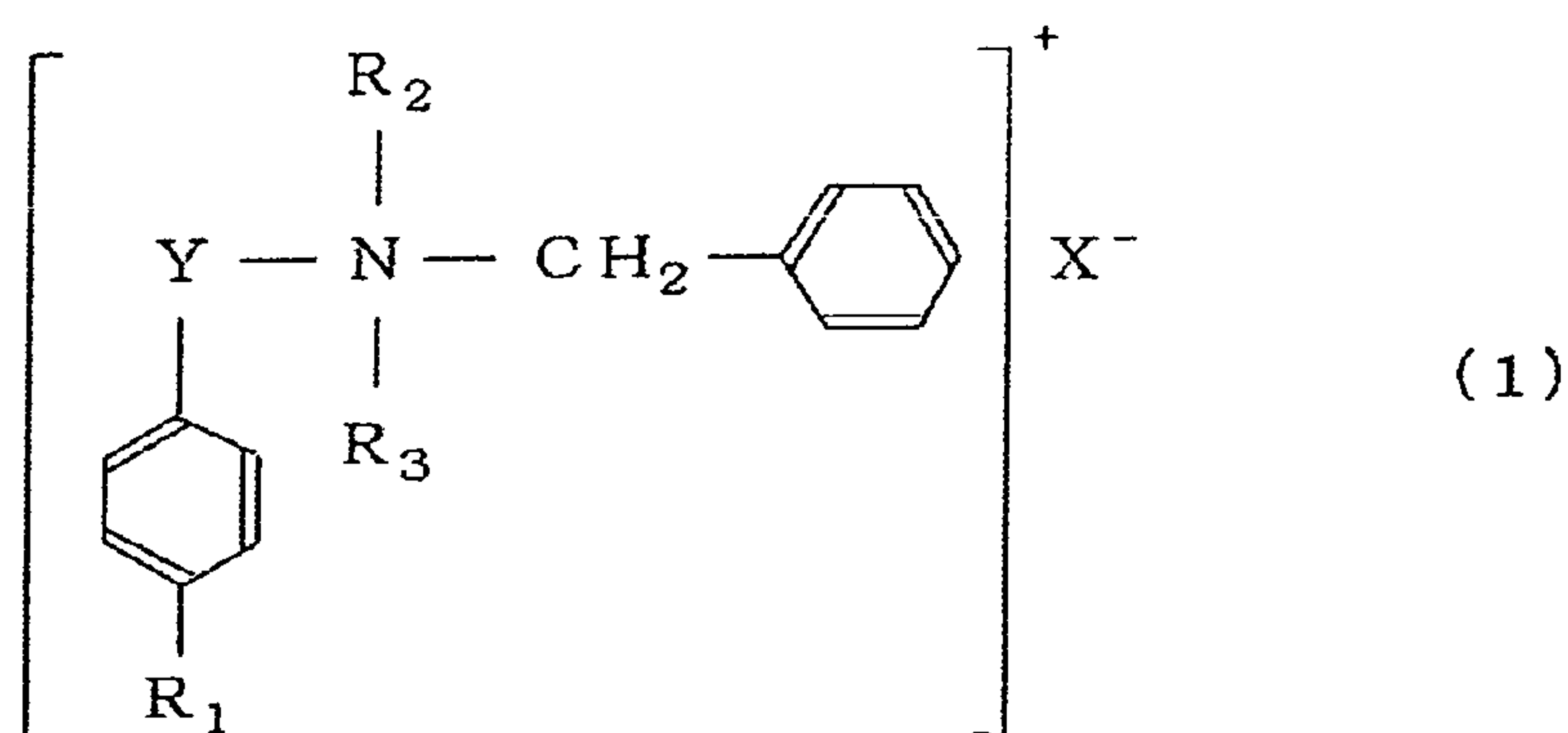
[0030] 上述芳香族磺酸，基本上為苯磺酸、烷基苯磺酸、酚磺酸、萘磺酸、烷基萘磺酸等，具體上，可舉例如 1-萘磺酸、2-萘磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、p-酚磺酸、甲酚磺酸、磺基水楊酸、硝基苯磺酸、磺基安息香酸、二苯基胺-4-磺酸等。

[0031] 上述脂肪族羧酸，可舉例如乙酸、丙酸、酪酸、檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、磺基琥珀酸、三氟乙酸等。

[0032] 本發明之鍍敷液所含之添加劑(C)所含之銨鹽，如前述，以下述一般式(1)表示。

[0033]

【化5】



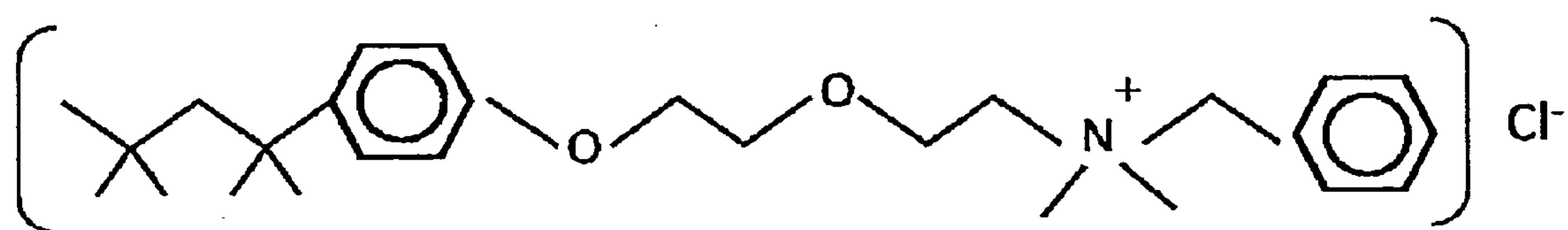
[0034] 但，式(1)中， R_1 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=8 \sim 16$)， R_2 、 R_3 可為相同或相異，表示 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=1 \sim 2$)， X 為鹵素， Y 為 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ ；($n=1 \sim 2$)。

[0035] 本發明之鍍敷液所含之銨鹽的具體例如下。

(i)銨鹽 1 為 N,N-二甲基-N-[2-[2-[[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]氧基]乙氧基]乙基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 C_8H_{17} ($n=8$)， R_2 、 R_3 為 CH_3 ， X 為氯， Y 為 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2$ ，且以下式表示。

[0036]

【化6】

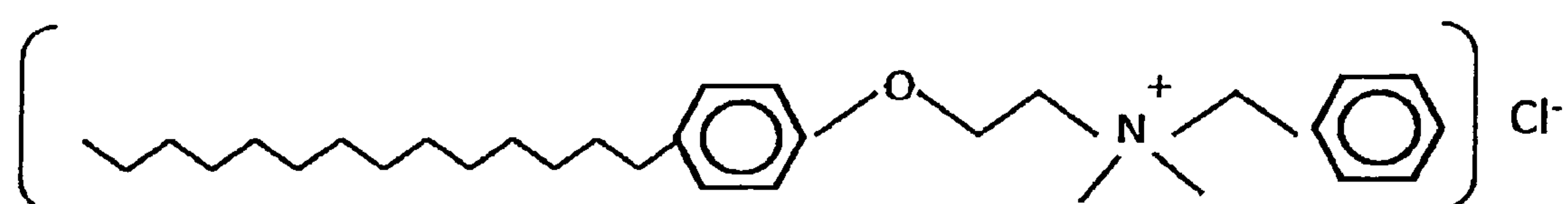


[0037] (ii)銨鹽 2 為 N,N-二甲基-N-[2-[2-[[4-(十四基)苯基]氧基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ($n=14$)， R_2 、 R_3 為 CH_3 ， X 為氯， Y 為 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ₅

，且以下式表示。

[0038]

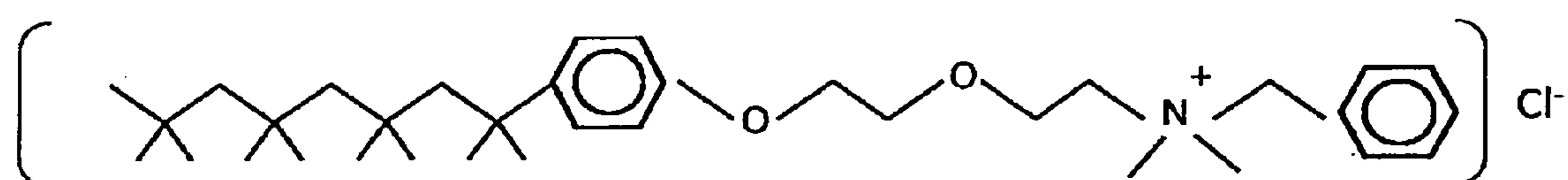
【化7】



[0039] (iii) 銨鹽 3 為 N,N-二甲基-N-[2-[2-[[4-(1,1,3,3-四甲基辛基)苯基]氧基]乙氧基]乙基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 $C_{16}H_{33}$ ($n=16$)， R_2 、 R_3 為 CH_3 ，X 為氯，Y 為 $(CH_2-CH_2-O)_2$ ，且以下式表示。

[0040]

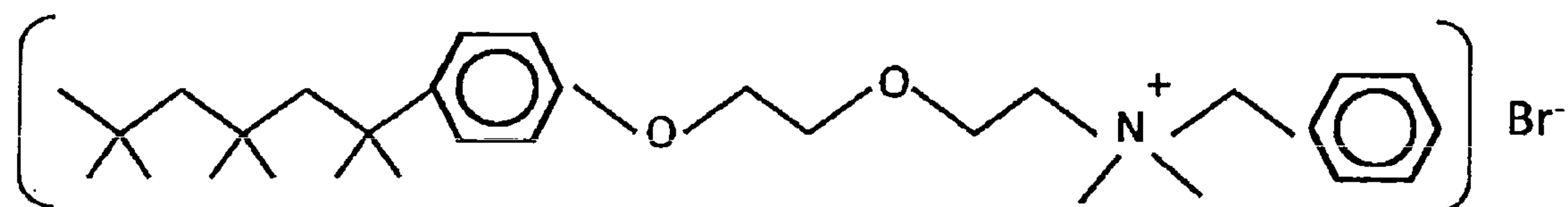
【化8】



[0041] (iv) 銨鹽 4 為 N,N-二甲基-N-[2-[2-[[4-(1,1,3,3-四甲基己基)苯基]氧基]乙氧基]乙基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 $C_{12}H_{25}$ ($n=12$)， R_2 、 R_3 為 CH_3 ，X 為溴，Y 為 $(CH_2-CH_2-O)_2$ ，且以下式表示。

[0042]

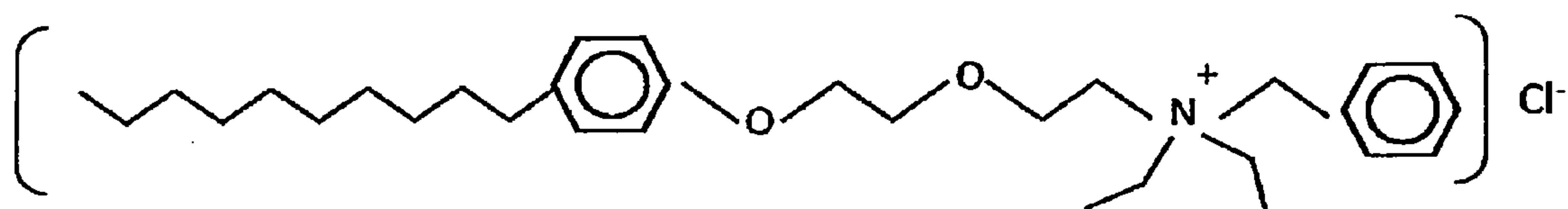
【化 9】



[0043] (v) 銨鹽 5 為 N,N-二乙基-N-[2-[2-[[4-(四己基)苯基]氧基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 $C_{10}H_{21}$ ($n=10$)， R_2 、 R_3 為 C_2H_5 ，X 為氯，Y 為 $(CH_2-CH_2-O)_2$ ，且以下式表示。

[0044]

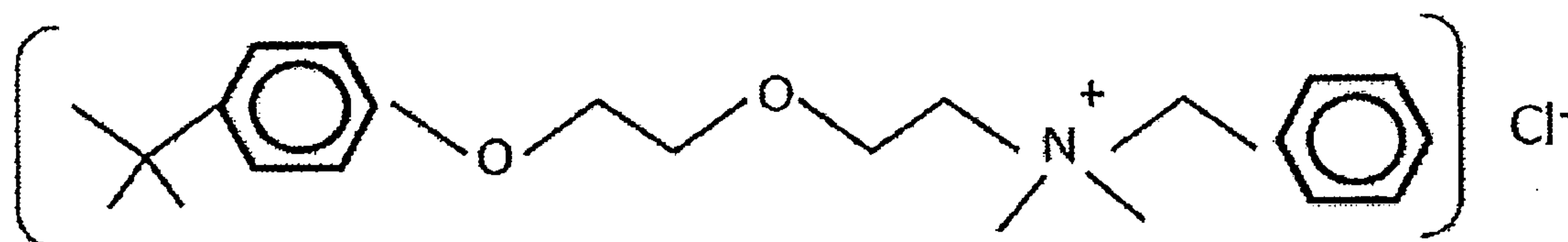
【化 10】



[0045] (vi) 銨鹽 6 為 N,N-二甲基-N-[2-[2-[[4-四丁基苯基]氧基]乙氧基]乙基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 C_4H_9 ($n=4$)， R_2 、 R_3 為 CH_3 ，X 為氯，Y 為 $(CH_2-CH_2-O)_2$ ，且以下式表示。

[0046]

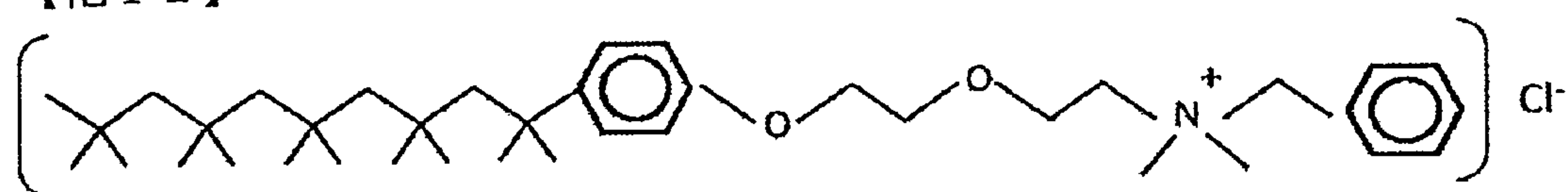
【化 11】



[0047] (vii) 銨鹽 7 為 N,N-二甲基-N-[2-[2-[[4-(1,1,3,3-四甲基辛基)苯基]氧基]乙氧基]乙基]苯甲烷銨鹽。上述式(1)中，取代基 R_1 為 $C_{20}H_{41}$ ($n=20$)， R_2 、 R_3 為 CH_3 ，X 為氯，Y 為 $(CH_2-CH_2-O)_2$ ，且以下式表示。

[0048]

【化1 2】



[0049] 本發明之鍍敷液中，作為其他添加劑，以再含有下述式(2)所表示之非離子界面活性劑為佳。

[0050]

【化1 3】



[0051] 但，式(2)中， R_3 、 R_4 為下述式(A)所表示之基， Y_1 、 Y_2 為單鍵、 $-O-$ 、 $-COO-$ 及 $-CONH-$ 所選出的基，Z 為苯環或 2,2-二苯基丙烷。式(A)中，n 為 2 或 3。m 為 1~15 的整數。

[0052]

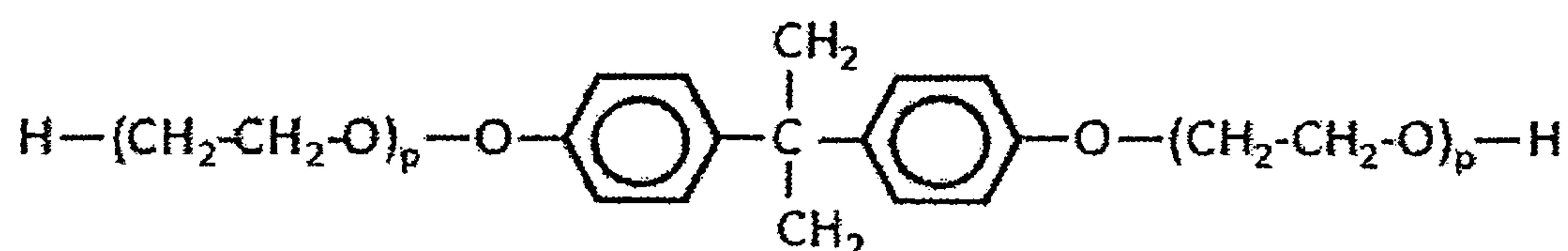
【化1 4】



[0053] 本發明之鍍敷液所含之式(2)所表示之非離子系界面活性劑的具體例如下。式(2)所表示之非離子系界面活性劑 1 為聚氧化乙烯雙酚醚。上述式(2)中，取代基 R_3 為 $H-(CH_2-CH_2-O)_p$ (p 為 2~10 的整數)， Y_1 為 $-O-$ ， Z 為 $(C_6H_{10})C_3H_4(C_6H_{10})$ ， Y_2 為 $-O-$ ， R_4 為 $H-(CH_2-CH_2-O)_p$ (p 為 2~10 的整數)，且以下式表示。

[0054]

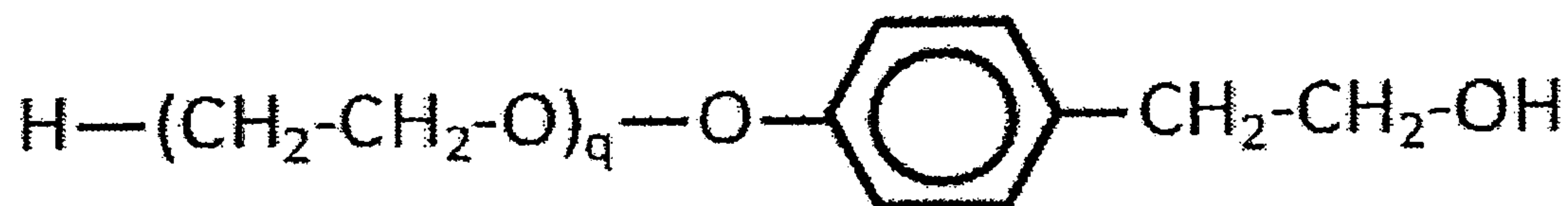
【化15】



[0055] 式(2)所表示之非離子系界面活性劑2為聚氧化乙烯苯基醚。上述式(2)中，取代基 R_3 為 $H-(CH_2-CH_2-O)_q$ (q 為 2~15 的整數)， Y_1 為 $-O-$ ， Z 為 C_6H_{10} ， Y_2 為單鍵， R_4 為 CH_2-CH_2-OH ，且以下式表示。

[0056]

【化16】



[0057] 本發明之鍍敷液中，作為其他添加劑，以再含有上述以外的其他的界面活性劑、錯化劑及/或抗氧化劑為佳。

[0058] 此時，其他的界面活性劑方面，可舉例如一般的陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑及兩性界面活性劑。

[0059] 陰離子系界面活性劑，可舉例如聚氧化乙烯(環氧乙烷：含有 12 莫耳)壬基醚硫酸鈉等之聚氧化烯烷基醚硫酸鹽、聚氧化乙烯(環氧乙烷：含有 12 莫耳)十二烷基苯基醚硫酸鈉等之聚氧化烯烷基苯基醚硫酸鹽、十二烷基苯磺酸鈉等之烷基苯磺酸鹽、1-萘酚-4-磺酸鈉、2-萘酚-3,6-二磺酸二鈉等之萘酚磺酸鹽、二異丙基萘磺酸鈉、二丁基萘磺酸鈉等之(聚)烷基萘磺酸鹽、十二烷基硫酸鈉、油烯基硫酸鈉等之烷基硫酸鹽等。

[0060] 陽離子系界面活性劑，可舉例如單～三烷基胺鹽、二甲基二烷基銨鹽、三甲基烷基銨鹽、十二烷基三甲基銨鹽、十六基三甲基銨鹽、十八基三甲基銨鹽、十二烷基二甲基銨鹽、十八碳烯基二甲基乙基銨鹽、十二烷基二甲基苄基銨鹽、十六基二甲基苄基銨鹽、十八基二甲基苄基銨鹽、三甲基苄基銨鹽、三乙基苄基銨鹽、十六基吡啶鎨鹽、十二烷基吡啶鎨鹽、十二烷基甲基吡啶鎨鹽、十二烷基咪唑啉鎨鹽、油烯基咪唑啉鎨鹽、十八基胺乙酸酯、十二烷基胺乙酸酯等。

[0061] 非離子系界面活性劑，可舉例如糖酯、脂肪酸酯、C1～C25 烷氧基磷酸(鹽)、山梨糖醇酐酯、C1～C22 脂肪族醯胺等與環氧乙烷(EO)及/或環氧丙烷(PO)以 2～300 莫耳加成縮合者，矽系聚氧化乙烯醚、矽系聚氧化

乙烯酯、氟系聚氧化乙烯醚、氟系聚氧化乙烯酯、環氧乙烷及/或環氧丙烷與烷基胺或二胺之縮合生成物的硫酸化或者磺化加成物等。

[0062] 兩性界面活性劑，可舉例如甜菜鹼、羧基甜菜鹼、咪唑啉鎘甜菜鹼、磺基甜菜鹼、胺基羧酸等。

[0063] 上述錯化劑係用在含銀等之貴金屬之鍍敷液，使貴金屬離子等在浴中安定化同時使析出合金組成均勻化。錯化劑，可舉例如羧基羧酸、聚羧酸、單羧酸等。具體上，可舉例如葡萄糖酸、檸檬酸、葡萄糖庚酸、葡萄糖酸內酯、葡庚內酯、甲酸、乙酸、丙酸、酪酸、抗壞血酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、二乙醇酸、乙硫醇酸、硫二乙醇酸、巰基乙醇、硫二甘醇、巰基琥珀酸、3,6-二硫雜-1,8-辛烷二醇、3,6,9-三硫雜癸烷-1,11-二磺酸、硫雙(十二乙二醇)、二(6-甲基苯並噻唑基)二硫化物三磺酸、二(6-氯苯並噻唑基)二硫化物二磺酸、葡萄糖酸、檸檬酸、葡萄糖庚酸、葡萄糖酸內酯、葡庚內酯、二硫二苯胺、二吡啶基二硫化物、巰基琥珀酸、亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、乙二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、二二乙三胺五乙酸(DTPA)、氮三乙酸(NTA)、亞胺基二乙酸(IDA)、亞胺基二丙酸(IDP)、羧基乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三乙烯四胺六乙酸(TTHA)、乙烯二氧雙(乙基胺)-N,N,N',N'-四乙酸、甘胺酸類、次氨基三甲基膦酸、或此等之鹽等。又，有硫尿素類等之含硫化合物、參(3-羧基丙基)膦等之磷化合物。又，導電性鹽，可舉例如

硫酸、鹽酸、磷酸、氨基磺酸、磺酸的鈉鹽、鉀鹽、鎂鹽、銨鹽、胺鹽等。

[0064] 上述光澤劑係為了賦予鍍敷皮膜光澤而使用。光澤劑，可舉例如苯甲醛、o-氯苯甲醛、2,4,6-三氯苯甲醛、m-氯苯甲醛、p-硝基苯甲醛、p-羥基苯甲醛、呋喃甲醛、1-萘並醛、2-萘並醛、2-羥基-1-萘並醛、3-萘並醛、亞苄基丙酮、吡啶亞基丙酮、糠基亞基丙酮、肉桂醛、茴香醛、水楊醛、巴豆醛、丙烯醛、戊二醛、三聚乙醛、香草醛等之各種醛、三嗪、咪唑、吡啶、喹啉、2-乙炔基吡啶、苯胺、菲繞啉、新銅試劑、吡啶甲酸、硫尿素類、N-(3-羥基亞丁基)-p-巯基酸、N-亞丁基巯基酸、N-肉桂亞基巯基酸、2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、2,4-二胺基-6-(2'-乙基-4-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、2,4-二胺基-6-(2'-十一基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、水楊酸苯基、或、苯並噁唑、2-巯基苯並噁唑、2-甲基苯並噁唑、2-胺基苯並噁唑、2-胺基-6-甲氧基苯並噁唑、2-甲基-5-氯苯並噁唑、2-羥基苯並噁唑、2-胺基-6-甲基苯並噁唑、2-氯苯並噁唑、2,5-二甲基苯並噁唑、5-羥基-2-甲基苯並噁唑等之苯並噁唑類等。

[0065] 上述抗氧化劑係用於防止可溶性亞錫鹽氧化為正錫鹽。抗氧化劑方面，以次亞磷酸類為首，可舉例如抗壞血酸或其鹽、酚磺酸(Na)、甲酚磺酸(Na)、氫醌磺酸(Na)、氫醌、 α 或 β -萘酚、兒茶酚、間苯二酚、間苯三酚、胼、酚磺酸、兒茶酚磺酸、羥基苯磺酸、萘酚磺酸、

或者此等之鹽等。

[0066] 本發明之鍍敷液所含之銨鹽(C)可單用或併用，在鍍敷液之含量為 $0.1 \sim 10\text{g/L}$ 、較佳為 $1 \sim 2\text{g/L}$ 。含量比適當範圍少，則無法得到充分均勻電沈積性或皮膜外觀之提升效果等，過多則產生灼燒等之虞。

[0067] 又，上述指定的可溶性金屬鹽(A)可單用或併用，在鍍敷液中之含量為 $30 \sim 100\text{g/L}$ 、較佳為 $40 \sim 60\text{g/L}$ 。含量比適當範圍少，則生產性降低、含量過多，則鍍敷液的成本上昇。

[0068] 無機酸、有機酸或其鹽(B)可單用或併用，在鍍敷液中之含量為 $80 \sim 300\text{g/L}$ 、較佳為 $100 \sim 200\text{g/L}$ 。含量比適當範圍少，則導電率低且電壓上昇，含量過多，則鍍敷液的黏度上昇且鍍敷液的攪拌速度降低。

[0069] 又，上述(A)～(C)之各成分的添加濃度，因應滾鍍、掛鍍、高速連續鍍敷、*Rack-less plating*、凸塊鍍敷等之鍍敷方式而任意調整・選擇。

[0070] 另一方面，本發明之電鍍敷液的液溫，一般為 70°C 以下、較佳為 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。電流密度過低則生產性惡化，過高則均勻電沈積性惡化。陰極電流密度，一般為 $0.01 \sim 150\text{A/dm}^2$ 、較佳為 $0.1 \sim 100\text{A/dm}^2$ 。

[0071] 將本發明之鍍敷液所含之含銨鹽的錫或錫合金的鍍敷液用於被鍍敷物之電子零件，可於電子零件形成指定的金屬皮膜。電子零件方面，可舉例印刷基板、可撓性印刷基板、薄膜載體、半導體積體電路、電阻、電容

S

器、過濾器、電感器、熱敏電阻、晶體振盪器、開關、導線等。又，亦可於晶圓之凸塊電極等電子零件之一部份使用本發明之鍍敷液形成皮膜。

【實施方式】

[0072]

<實施例 1～6 與比較例 1～2 使用之銨鹽>

實施例 1～6 中，實施例 1 為含有前述銨鹽 1 之錫鍍敷液的例、實施例 2 為含有前述銨鹽 2 之錫-銀合金鍍敷液的例、實施例 3 為含有前述銨鹽 3 之錫-銀合金鍍敷液的例、實施例 4 為含有前述銨鹽 4 之錫鍍敷液的例、實施例 5 為含有前述銨鹽 5 之錫-銅合金鍍敷液的例、實施例 6 為含有前述銨鹽 5 之錫-鋅合金鍍敷液。又比較例 1～2 中，比較例 1 為含有取代基 R_1 為 C_4H_9 ($n=4$) 時的銨鹽 6 之錫鍍敷液的例、比較例 2 為含有取代基 R_1 為 $C_{20}H_{41}$ ($n=20$) 時的銨鹽 7 之錫-銀合金鍍敷液的例。實施例 1、4 與比較例 1 為酸性錫鍍敷液，實施例 2、3、5、6 與比較例 2 為酸性錫合金鍍敷液。

[0073] 實施例 1～6 的銨鹽 1～5 及比較例 1、2 的銨鹽 6、7 可由化學藥品廠商購入。實施例 1～6 與比較例 1、2 使用之銨鹽的詳細如表 1。

[0074]

【表 1】

銨鹽 的種類	(C)：一般式(1)所表示之添加劑				
	R ₁	R ₂	R ₃	Y	X
銨鹽 1	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	(CH ₂ ·CH ₂ ·O) ₂	Cl
銨鹽 2	C ₁₄ H ₂₉	CH ₃	CH ₃	CH ₂ ·CH ₂ ·O	Cl
銨鹽 3	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂ ·CH ₂ ·O) ₂	Cl
銨鹽 4	C ₁₂ H ₂₉	CH ₃	CH ₃	(CH ₂ ·CH ₂ ·O) ₂	Br
銨鹽 5	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂ ·CH ₂ ·O) ₂	Cl
銨鹽 6	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	(CH ₂ ·CH ₂ ·O) ₂	Cl
銨鹽 7	C ₂₀ H ₄₁	CH ₃	CH ₃	(CH ₂ ·CH ₂ ·O) ₂	Cl

[0075]

<實施例 1～6 及比較例 1～2>

上述(A)～(C)之各成分、與界面活性劑、錯化劑、抗氧化劑的搭配種種改變後的實施例 1～6 及比較例 1～2 如表 2 及表 3 所示。表 3 中，「界面活性劑 1」為聚氧化乙烯雙酚醚，「界面活性劑 2」為聚氧化乙烯苯基醚。

[0076]

【表 2】

	(A)		(B)		(C)	
	物質名	濃度 g/L	物質名	濃度 g/L	物質名	濃度 g/L
實施例1	甲磺酸 Sn -	50 -	甲磺酸	120	鉍鹽1	6
實施例2	甲磺酸 Sn 甲磺酸 Ag	50 1	甲磺酸	120	鉍鹽2	0.5
實施例3	甲磺酸 Sn 甲磺酸 Ag	50 1	甲磺酸	120	鉍鹽3	1
實施例4	硫酸 Sn -	50 -	硫酸	120	鉍鹽4	0.5
實施例5	甲磺酸 Sn 甲磺酸 Cu	50 1	甲磺酸	120	鉍鹽5	3
實施例6	甲磺酸 Sn 甲磺酸 Zn	50 1	甲磺酸	120	鉍鹽5	8
比較例1	甲磺酸 Sn -	50 -	甲磺酸	120	鉍鹽6	1
比較例2	甲磺酸 Sn 甲磺酸 Ag	50 1	甲磺酸	120	鉍鹽7	0.5

[0077]

【表 3】

	其他的添加劑					
	非離子系 界面活性劑	濃度 g/L	錯化劑	濃度 g/L	抗氧化劑	濃度 g/L
實施例 1	界面活性劑 1	5	—	—	兒茶酚	1
實施例 2	界面活性劑 1	5	硫脲	10	兒茶酚	1
實施例 3	界面活性劑 1	5	硫脲	10	兒茶酚	1
實施例 4	界面活性劑 2	5	—	10	氫醌	1
實施例 5	界面活性劑 2	5	硫二甘醇	10	氫醌	1
實施例 6	界面活性劑 2	5	硫二甘醇	10	氫醌	1
比較例 1	界面活性劑 1	5	—	—	兒茶酚	1
比較例 2	界面活性劑 2	5	硫脲	10	氫醌	1

[0078]

<評估試驗>

對實施例 1~6 及比較例 1~2 所得到的鍍敷液，進行赫爾槽試驗與鍍敷試驗，評估各鍍敷液的電沈積性與產生空洞率。結果如表 4 所示。

[0079]

(a)赫爾槽試驗

赫爾槽試驗使用市售的赫爾槽試驗器(山本鍍金試驗器公司製)，鍍敷對象的基材，使用銅製赫爾槽板(長 70mm、寬 100mm、厚度 0.3mm)。於赫爾槽試驗器放入鍍敷液，液溫為 25℃，通電電流為 2A。鍍敷處理時間為 5 分鐘，鍍敷處理中不攪拌鍍敷液。赫爾槽評估係以經鍍敷處理的赫爾槽板之有無灼燒來進行。

[0080]

(b)鍍敷試驗

(b-1)鍍敷膜厚的不均

第 1 鍍敷試驗，係使銅製基板(長 10cm、寬 10cm、厚度 0.3mm)浸漬於液溫 25℃ 的鍍敷液，以 5A/dm² 電流密度進行 1 分鐘。將得到的鍍敷皮膜的 10 處之膜厚以螢光 X 線膜厚測定器(SII 納米科技(股)公司製)測定。算出 10 處之膜厚的標準偏差(3 σ)，評估鍍敷膜厚的不均、即電沈積是否均勻地進行。

(b-2)鍍敷皮膜的空洞發生率

第 2 鍍敷試驗，係使銅製基板(長 10cm、寬 7cm、厚度 0.3mm)浸漬於液溫 25℃ 的鍍敷液，以 3A/dm² 電流密度通電 13 分鐘，於基板上形成膜厚 20μm 的鍍敷皮膜。將該附鍍敷皮膜的基板的中央切出長 10mm、寬 10mm 的正方形小片，模擬回焊處理，將此等之小片在氮環境中，以加熱板昇溫至基板的表面溫度升溫至 270℃，在該溫度維持 20 秒鐘後、急速冷卻。空洞評估係藉由以透過 X 線觀察回焊後的鍍敷皮膜，將空洞所佔有的面積除以長 10mm、寬 10mm 的小片之面積，算出空洞面積率來進行。空洞產生與否，空洞面積率在 0.1%以上時訂為「產生空洞」。

[0081]

【表 4】

	赫爾槽試驗	鍍敷試驗	
	有無灼燒	鍍敷膜厚的不均(3 σ)	空洞面積率(%)
實施例 1	無	0.8 9	0.0 3
實施例 2	無	0.8 4	0.0 2
實施例 3	無	0.3 9	0.0 5
實施例 4	無	0.4 2	0.0 1
實施例 5	無	0.6 8	0.0 1
實施例 6	無	0.5 9	0.0 4
比較例 1	有	2.2	0.0 6
比較例 2	有	0.7 6	3.4

[0082]

<評估結果>

由表 4 可明白，含上述式(1)之 R₁ 為 C₄H₉ 的銨鹽之錫

鍍敷液中進行鍍敷的比較例 1，因 C_nH_{2n+1} 之 n 為 4，鍍敷膜厚的不均大到為 2.2。又含上述式(1)之 R_1 為 $C_{20}H_{41}$ 的銨鹽之錫鍍敷液中進行鍍敷的比較例 2，因 C_nH_{2n+1} 之 n 為 20，故空洞面積率大到為 3.4%。相對於此，含有上述式(1)之 R_1 、 R_2 及 R_3 符合指定的條件之銨鹽的錫鍍敷液中進行鍍敷的實施例 1~6，鍍敷膜厚的不均小至為 0.39~0.89。又可知在實施例 1~6，空洞面積率亦小至為 0.01~0.05，可得到均勻電沈積性佳、無空洞之產生、良好的鍍敷皮膜。

[產業上利用性]

[0083] 本發明之鍍敷液，可利用於印刷基板、可撓性印刷基板、薄膜載體、半導體積體電路、電阻、電容器、過濾器、電感器、熱敏電阻、晶體振盪器、開關、導線等之電子零件、及晶圓之凸塊電極等電子零件的一部份。

申請專利範圍

1.一種鍍敷液，其係含有

(A)至少含有亞錫鹽的可溶性鹽、

(B)選自有機酸及無機酸的酸或其鹽、

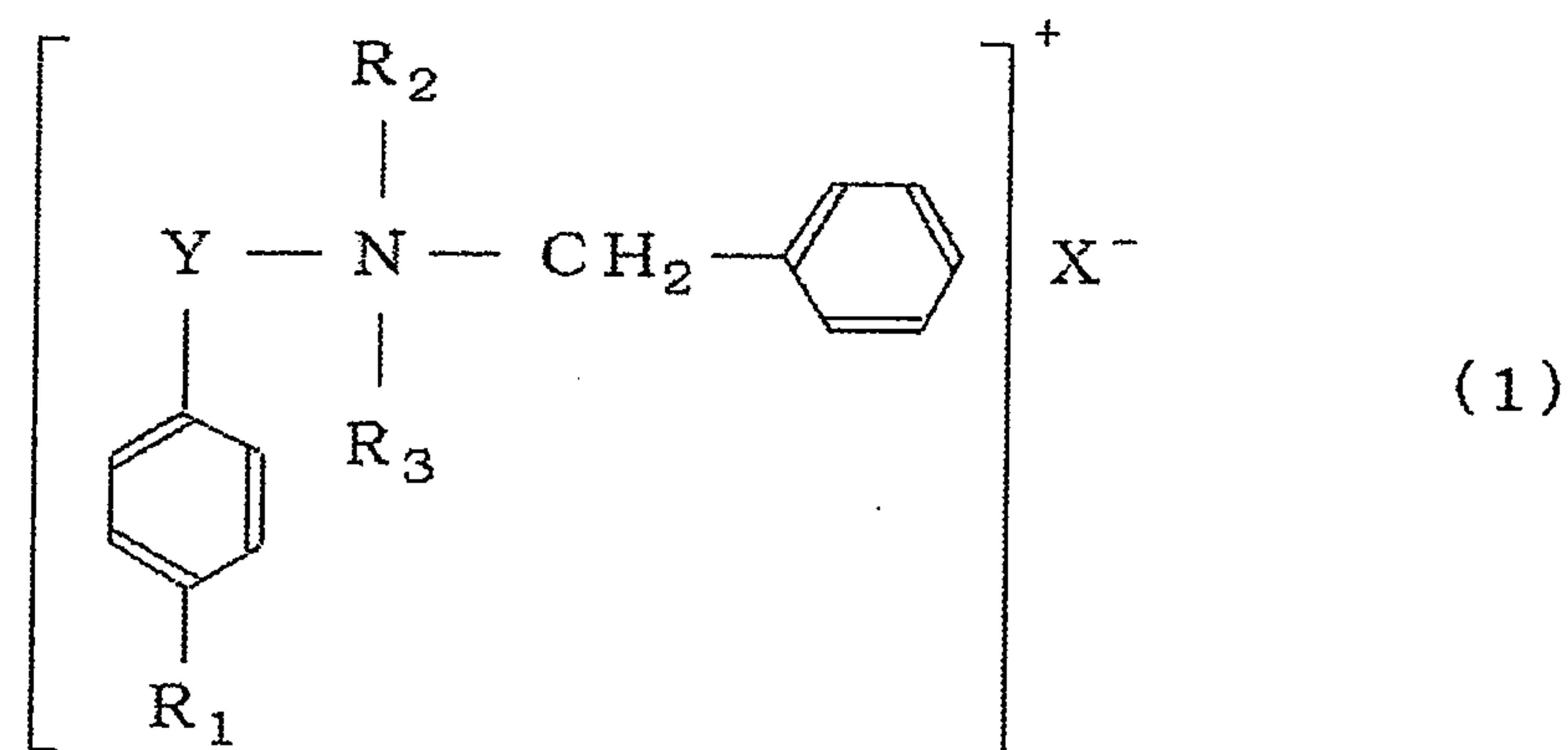
(C)添加劑，

其特徵係前述添加劑含有下述一般式(1)所表示之銨鹽，

前述至少含有亞錫鹽的可溶性鹽的含量為 30 ~ 100g/L，

前述選自有機酸及無機酸的酸或其鹽的含量為 80 ~ 300g/L，

前述添加劑的含量為 0.1 ~ 10g/L，



但，式(1)中， R_1 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=10 \sim 16$)， R_2 、 R_3 可為相同或相異，表示 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；($n=1 \sim 2$)， X 為鹵素， Y 為 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2$ 。

2.如請求項 1 記載之鍍敷液，其中，前述添加劑再含有下述一般式(2)所表示之非離子系界面活性劑，



但，式(2)中， R_3 、 R_4 為下述式(A)所表示之基， Y_1 、 Y_2 為單鍵、-O-、-COO-及-CONH-所選出的基，Z 為苯環或 2,2-二苯基丙烷，式(A)中，n 為 2 或 3，m 為 1~15 的整數，



3.如請求項 1 或 2 記載之鍍敷液，其中，再含有錯化劑、光澤劑或抗氧化劑中任一的其他添加劑。